

Granules with a narrow particle size distribution comprising filler, crystalline polyolefin powder and binder**Patent number:** DE3241395**Publication date:** 1983-05-26**Inventor:** MATSUYAMA KIYOSHI (JP); OCHI KENJI (JP); OGAWA HIROYUKI (JP); SUZUKI TAKATOSHI (JP)**Applicant:** SUMITOMO CHEMICAL CO (JP)**Classification:**- **international:** C08L23/02; C08K3/00; C08J3/12; C08J3/22; B01J2/28- **european:** C08J3/22L; C08J3/22L23; C08K3/00P5; C08L23/02**Application number:** DE19823241395 19821109**Priority number(s):** JP19810180049 19811109**Also published as:**

US4455344 (A1)



JP58091736 (A)



GB2111510 (A)

Abstract not available for DE3241395

Abstract of corresponding document: **US4455344**

Granules containing 60 wt. % or more filler, having such particle size distribution that 90 wt. % or more granular particles have a particle size of $(1/3)d_{50b}$ to $3d_{50b}$ (d_{50b} : mean particle size of the granules), and being produced by blending (a) 60 to 90 parts by weight of a filler having a mean particle size of 0.05 to 100 μ , (b) 5 to 35 parts by weight of crystalline polyolefin powder having a mean particle size (d_{50a}) of 150 to 1,000 μ and having such particle size distribution that 90 wt. % or more particles thereof have a particle size of $(1/2)d_{50a}$ to $2d_{50a}$, (c) 5 to 35 parts by weight of a binder having a melting point lower than that of said crystalline polyolefin powder by at least 10 DEG C., and optionally, (d) a compounding additive, at a temperature lower than the melting point of the crystalline polyolefin powder and higher than the melting point of the binder, is disclosed.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) **Patentschrift**
(10) **DE 32 41 395 C 2**

(51) Int. Cl.⁵:
C 08 L 23/02
C 08 K 3/00
C 08 J 3/12
B 01 J 2/28

(2) **DE 32 41 395 C 2**

- (21) Aktenzeichen: P 32 41 395.5-43
(22) Anmeldetag: 9. 11. 82
(43) Offenlegungstag: 26. 5. 83
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 2. 1. 92

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(30) Unionspriorität: (32) (33) (31)
09.11.81 JP P180049-81

(73) Patentinhaber:
Sumitomo Chemical Co., Ltd., Osaka, JP

(74) Vertreter:
Vossius, V., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Tauchner, P.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Heunemann, D., Dipl.-Phys.
Dr.rer.nat.; Rauh, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,
Pat.-Anwälte, 8000 München

(72) Erfinder:
Matsuyama, Kiyoshi; Ochi, Kenji; Ogawa, Hiroyuki;
Suzuki, Takatoshi, Niihama, Ehime, JP

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

GB 15 08 874

(54) Granulat

DE 32 41 395 C 2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Granulate, insbesondere solche mit einer engen Teilchengrößeverteilung, die einen Füllstoff, ein kristallines Polyoleinpulver und ein Bindemittel enthalten.

Herkömmlicherweise werden Pellets hergestellt, indem man einen Füllstoff und gegebenenfalls Kompoundierzusätze, wie Stabilisatoren, Pigmente und dergleichen, zu einem kristallinen Polyolein gibt. Zur Herstellung von Pellets wird das erhaltene Gemisch durch Erwärmen geschmolzen und geknetet. Die Pellets werden sodann zur verformenden Weiterverarbeitung eingesetzt.

Jedoch treten bei der vorstehend genannten Arbeitsweise Schwierigkeiten bei der Herstellung von Pellets mit hohem Füllstoffgehalt auf, da der Füllstoff im Vergleich zum kristallinen Polyoleinpulver im allgemeinen eine geringere Teilchengröße und eine geringere Schüttdichte aufweist. Beispiele für derartige Schwierigkeiten sind nachstehend aufgeführt:

(1) Gemische aus einem kristallinen Polyoleinpulver und einem Füllstoff zeigen zur Trennung und Entmischung der Teilchen im Einfülltrichter oder beim Transport der Gemische von einem Einfülltrichter zum anderen, wodurch nicht-gleichmäßige Dispersionen des Füllstoffs erhalten werden.

(2) Die Gemische neigen im Einfülltrichter zum Zusammenbacken, oder es ergibt sich ein unzureichender Vorschub mit der Schnecke eines Extruders (oder Kneters), wodurch die Weichmachzeit verlängert wird. Hieraus ergibt sich eine beträchtliche Verminderung der Pelletisierbarkeit, oder die Durchführung der Pelletisierung wird unmöglich gemacht.

Diese Nachteile nehmen mit steigendem Füllstoffgehalt zu. Daher muß beim Pelletisieren von Polyoleinen mit einem hohen Füllstoffgehalt die Konstruktion des Einfülltrichters, der Einfüllvorrichtung für das Gemisch aus Füllstoff und kristallinem Polyolein und der Extruderschnecke besonders beachtet werden. Demzufolge ist eine kostspielige Einrichtung erforderlich. Hinzu kommt, daß mit steigender Füllstoffmenge die erhaltenen Pellets den Füllstoff nicht gleichmäßig dispergiert enthalten, was das Erscheinungsbild und die mechanischen Eigenschaften der fertigen Formkörper beeinträchtigt.

Mit herkömmlichen Verfahren ist es äußerst schwierig, durch Kneten in der Wärme Granulate mit hohem Füllstoffgehalt und insbesondere Granulate mit einem für die Verwendung als Grundmischung ausreichenden Füllstoffgehalt herzustellen. In der japanischen Patentveröffentlichung 45 612/76 und in den US-PS 39 62 531, 39 97 494, 40 45 403 und 40 46 849 sind Verfahren zur Herstellung von Granulatmassen mit einem relativ hohen Anteil eines festen Pulvers in einem thermoplastischen Harz beschrieben, wobei die vorerwähnte Pelletisierung nicht durchgeführt wird. Die japanische Patentveröffentlichung 45 612/76 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer Granulatmasse, die ein thermoplastisches Harz und ein festes Pulver als Hauptbestandteile enthält. Bei diesem Verfahren wird ein geschmolzenes thermoplastisches Harz in eine Zone gegeben, in der das feste Pulver unter starkem Rühren in einem fluiden Zustand gehalten wird. Bei diesem Verfahren ist jedoch neben der Misch- und Rühreinrichtung ein selbständiges System zum Schmelzen des thermoplastischen Harzes und eine Vorrichtung zum quantitativen Versprühen erforderlich.

Die japanische Patentveröffentlichung 8 228/79 beschreibt ein Verfahren zum Kompoundieren eines thermoplastischen polymeren Materials und eines Füllstoffs. Bei diesem Verfahren vermischt man die thermoplastischen Polymerteilchen mit einem teilchenförmigen Füllstoff, schmilzt allmählich den Oberflächenanteil der thermoplastischen Polymerteilchen, wobei eine Haftung und Ablagerung des teilchenförmigen Füllstoffs am geschmolzenen Oberflächenbereich eintritt, und trennt das so erhaltene innige Gemisch des geschmolzenen Oberflächenbereichs und des Füllstoffs von den Polymerteilchen ab. Jedoch ist bei diesem Verfahren die Einhaltung eines engen Temperaturbereichs zum allmählichen Schmelzen des Polymermaterials erforderlich, der sehr schwer zu kontrollieren ist. Ferner beträgt bei diesem Verfahren entsprechend den Angaben der Beschreibung das Gewichtsverhältnis von Füllstoff zu Polymerisat höchstens 2, was eine recht erhebliche Abweichung vom erfindungsgemäßen Verfahren darstellt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß sich mit steigender Füllstoffmenge eine geringe Dispergierbarkeit des Füllstoffs ergibt und daß beim Verformen eine erhebliche Beeinträchtigung der mechanischen Eigenschaften eintritt.

Ferner ist bei den vorgenannten beiden Verfahren eine Kontrolle der Teilchengröße und der Teilchengrößeverteilung so schwierig, daß Teilchen mit gleichmäßiger Teilchengröße nur schwer zu erhalten sind.

Aufgabe der Erfindung ist es, Granulate zur Verfügung zu stellen, die große Mengen eines gleichmäßig dispergierten Füllstoffs als Hauptbestandteil enthalten, die eine gleichmäßige Teilchengrößeverteilung aufweisen und die als Füllstoff-Grundmischung verwendet werden können. Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zur Herstellung von füllstoffhaltigen Granulaten, die einen hohen Füllstoffanteil und kristallines Polyoleinpulver als Kerne enthalten, bereitgestellt, d. h., es handelt sich um Granulate, die einen Füllstoff, kristallines Polyoleinpulver, ein Bindemittel, dessen Schmelzpunkt unter dem Schmelzpunkt des kristallinen Polyoleinpulvers liegt, und gegebenenfalls bestimmte Kompoundierzusätze enthalten.

Gegenstand der Erfindung sind Granulate, die mindestens 60 Gewichtsprozent Füllstoff mit einer solchen Teilchengrößeverteilung enthalten, daß mindestens 90 Gewichtsprozent der Granulatteilchen eine Teilchengröße von $(1/3)d_{\text{av}}$ bis $3d_{\text{av}}$ (d_{av} : durchschnittliche Teilchengröße des Granulats) aufweisen. Diese Granulate sind hergestellt durch Vermischen von

- (a) 60 bis 90 Gewichtsteilen eines Füllstoffs mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 0,05 bis 100 μm ,
- (b) 5 bis 35 Gewichtsteilen eines kristallinen Polyoleinpulvers mit einer durchschnittlichen Teilchengröße (d_{av}) von 150 bis 1000 μm und einer solchen Teilchengrößeverteilung, daß mindestens 90 Gewichtsprozent der Teilchen eine Teilchengröße von $(1/2)d_{\text{av}}$ bis $2d_{\text{av}}$ aufweisen,

- (c) 5 bis 35 Gewichtsteilen eines Bindemittels mit einem Schmelzpunkt, der mindestens um 10°C unter dem Schmelzpunkt des kristallinen Polyolefinpulvers liegt und gegebenenfalls
(d) einem Kompondierzusatz,

bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunkts des kristallinen Polyolefinpulvers und oberhalb des Schmelzpunkts des Bindemittels.

Das erfundungsgemäß erhaltene füllstoffhaltige Granulat weist eine gleichmäßige, enge Teilchengrößenverteilung auf. Überraschenderweise können derartige Granulate mit hohem Füllstoffanteil direkt durch einfaches Vermischen mit einem nach einem üblichen Verfahren ohne Pelletisieren erhaltenen Polyolefinpulver verformt werden. Die erhaltenen Formkörper entsprechen denen, die durch herkömmliches Pelletisieren und anschließendes Verformen erhalten werden, im Aussehen und den mechanischen Eigenschaften, was auf den gut dispergierten Zustand des Füllstoffs zurückzuführen ist. Ferner sind die erhaltenen Formkörper im Hinblick auf Stabilität und mechanische Eigenschaften, Formkörpern, die nach herkömmlichen Verfahren hergestellt worden sind, überlegen, was darauf zurückzuführen ist, daß beim Pelletisieren keine Erwärmung stattfindet.

Beispiele für Füllstoffe, die erfundungsgemäß verwendet werden können, sind anorganische Füllstoffe, wie Siliciumdioxid, Diatomenerde, Aluminiumoxid, Titanoxid, Eisenoxid, Zinkoxid, Magnesiumoxid, Bimssteinpulver, Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Talcum, Ton, Glimmer, Glasperlen, Ruß und dergleichen, sowie organische Füllstoffe, wie Holzmehl, Beschichtungsabfälle, Pulpen, Papierstaub und dergleichen, sowie Gemische davon. Die Größe der Füllstoffteilchen liegt im Bereich von 0,05 bis 100 µm und vorzugsweise von 0,05 bis 50 µm. Die Größe kann innerhalb der vorgenannten Bereiche in geeigneter Weise gewählt werden, indem man die durchschnittliche Teilchengröße des teilchenförmigen Polyoleins berücksichtigt. Je kleiner die Teilchen des kristallinen Polyolefinpulvers sind, die als Kerne der Granulate Anwendung finden, desto stärker ist die Verwendung von feinen Füllstoffteilchen bevorzugt.

Beispiele für kristalline Polyoleinpulver, die als Kerne bei der Granulation verwendet werden können, sind Pulver von Äthylen- oder Propylen-Homopolymerisaten, statistischen oder Blockcopolymerisaten von Äthylen und anderen α-Olefinen oder von Propylen und anderen α-Olefinen sowie Gemische davon. Das kristalline Polyolefinpulver weist eine durchschnittliche Teilchengröße (d_{av}) von 150 bis 1000 µm auf und hat eine solche gleichmäßige Teilchengrößenverteilung, daß mindestens 90 Gewichtsprozent der Teilchen eine Teilchengröße von $(1/2)d_{\text{av}}$ bis $2d_{\text{av}}$ aufweisen.

Ist die Teilchengröße zu gering, so können die Teilchen durch Luftströmungen aufgewirbelt werden. Beträgt die Teilchengröße 100 µm oder darunter, so besteht eine zusätzliche Gefahr von Staubexplosionen. Bei zu großen Teilchengrößen oder bei einer zu breiten Teilchengrößenverteilung besteht die Gefahr, daß das Granulat eine nicht-gleichmäßige Teilchengröße aufweist und unzureichend dispergierten Füllstoff enthält.

Eine möglichst kugelförmige Gestalt der kristallinen Polyoleinpulverteilchen ist besonders bevorzugt.

Die Eigenschaften des teilchenförmigen Polyoleins werden grundlegend durch den für dessen Herstellung verwendeten Polymerisationskatalysator festgelegt.

Nachstehend wird ein Verfahren zur Herstellung eines Polymerisats mit einem Gehalt an Propylen als Hauptbestandteil als Beispiel für die Herstellung eines Polyoleins mit bevorzugten, für die erfundungsgemäßen Zwecke geeigneten Eigenschaften beschrieben. Dabei wird das Polymerisat durch Polymerisation von Propylen oder von Propylen mit einem anderen Olefin in überschüssigem flüssigen Propylen oder in der Gasphase in Gegenwart oder in praktisch vollständiger Abwesenheit eines inerten Lösungsmittelsystems und unter Verwendung eines Katalysatorsystems hergestellt.

Das Katalysatorsystem enthält eine Titantrichlorid-Masse, die durch Reduktion von Titanetrachlorid mit einer Organoaluminiumverbindung und durch Aktivieren des reduzierten Produkts hergestellt ist, eine Organoaluminiumverbindung und gegebenenfalls eine Elektronendonatorverbindung.

Ferner können auch teilchenförmige Polyolefine verwendet werden, die unter Einsatz sogenannter Trägerkatalysatoren, die eine auf einen Träger, wie Magnesiumchlorid, aufgebrachte Titanverbindung enthalten, hergestellt sind.

Spezielle Beispiele für Verfahren zur Herstellung von Titantrichlorid-Massen oder Trägerkatalysatoren sind in den JA-OS 34 478/72, 76 196/76, 33 289/78; 1 12 973/79, 1 19 576/79, 11 985/79 und 1 36 065/80 beschrieben.

Die Menge des kristallinen Polyolefinpulvers beträgt 5 bis 35 Gewichtsteile pro 60 bis 90 Gewichtsteile des Füllstoffs, je nach Art und Gestalt von Füllstoff, Bindemittel und kristallinem Pulver.

Beträgt der Anteil des kristallinen Polyolefinpulvers weniger als 5 Gewichtsteile, wird dadurch die Herstellung eines Granulats von gleichmäßiger Teilchengrößenverteilung erschwert.

Das Bindemittel bewirkt eine starke Haftung zwischen Füllstoff, gegebenenfalls vorhandenen Kompondierzusätzen und kristallinem Polyolefinpulver, wobei die Polyoleinpulverteilchen als Kerne wirken.

Das Bindemittel muß einen Schmelzpunkt aufweisen, der mindestens um 10°C unter dem Schmelzpunkt des kristallinen, zur Kernbildung verwendeten Polyolefinpulvers liegt, um eine Granulatbildung und Verformbarkeit der erhaltenen Granulate zu gewährleisten. Entsprechende Bindemittel werden daher unter Berücksichtigung des Schmelzpunkts des kristallinen Polyolefinpulvers ausgewählt.

Geeignete Bindemittel sollen eine gute Verträglichkeit mit dem kristallinen, die Kerne bildenden Polyolefinpulver und mit dem kristallinen Polyolefinpulver, das beim direkten Verformen einer Grundmischung der erhaltenen Granulate mit einem hohen Füllstoffanteil, verwendet wird, aufweisen.

Beim Bindemittel handelt es sich vorzugsweise um ein thermoplastisches Harz. Beispiele dafür sind Olefinpolymerisate, wie Polyäthylen, Äthylen-Vinylacetat-Copolymerisate, Copolymerisate aus Äthylen und ungesättigten Carbonsäureestern (z. B. Äthylen-Methylmethacrylat-Copolymerisate), Copolymerisate aus Äthylen und ungesättigten Carbonsäuremetallsalzen (z. B. Äthylen-Magnesium- oder Zinkacrylat-Copolymerisate), Copoly-

merivate von Propylen und anderen Olefinen (z. B. Propylen-Äthylen-Copolymerate, Propylen-Buten-1-Copolymerate), Polyäthylen oder Polypropylen, das mit ungesättigten Carbonsäuren, wie Maleinsäureanhydrid, modifiziert ist, Äthylen-Propylen-Kautschuk, ataktisches Polypropylen; Petroleumharze; und Polyalkylenglycole, wie Polyäthylenglykol und Polypropylenglykol. Olefinpolymerate werden bevorzugt.

5 Im allgemeinen weisen Formkörper aus füllstoffhaltigen Polyolefinen eine höhere Steifigkeit und geringere Schlagzähigkeit als füllstofffreie Formkörper auf.

Die Verwendung von Olefinpolymeraten als Bindemittel verhindert eine Beeinträchtigung der Schlagzähigkeit der gebildeten Formkörper bzw. führt zu einer Verbesserung dieser Eigenschaften, so daß deren Verwendung bevorzugt ist.

10 Beispielsweise bewirkt bei teilchenförmigem Polypropylen die Verwendung von ataktischem Polypropylen, Polyäthylen, Propylen-Buten-1-Copolymerat, Äthylen-Propylen-Kautschuk oder dergleichen als Bindemittel eine Verbesserung der Schlagzähigkeit. Ataktisches Polypropylen wird aufgrund seiner ausgezeichneten Verträglichkeit mit Polypropylen besonders bevorzugt. Diese Bindemittel können allein oder in Kombination miteinander verwendet werden:

15 Die Bindemittelmenge variiert je nach Art und Menge des Füllstoffs. Im allgemeinen beträgt das Gewichtsverhältnis von Bindemittel zu Füllstoff etwa 0,05 : 1,0 bis etwa 0,4 : 1,0 und vorzugsweise etwa 0,05 : 1 bis etwa 0,25 : 1.

Liegt das Gewichtsverhältnis von Bindemittel zu Füllstoff unter 0,05 : 1,0 ergibt sich eine schlechte Dispergierbarkeit des Füllstoffs, obwohl das Bindemittel in der Lage ist, die Füllstoffteilchen stark genug zu binden, um 20 Granulate zu bilden. Liegt das Gewichtsverhältnis von Bindemittel zu Füllstoff über 0,4 : 1, so können sich nachteilige Einflüsse auf die physikalischen Eigenschaften (insbesondere auf die Steifigkeit), ergeben, was auf den Anstieg des relativen Bindemittelanteils zurückzuführen ist.

Bei der erfahrungsgemäßen Herstellung von Granulaten ist es möglich, gleichzeitig Kompondierzusätze, wie Stabilisatoren, Pigmente und andere Hilfsstoffe, zuzusetzen.

25 Als Stabilisatoren können verschiedene Antioxidantien, Lichtstabilisatoren und dergleichen zugesetzt werden, die im allgemeinen zur Verbesserung der Stabilität und Qualität von Polyolefinen eingesetzt werden. Diese Stabilisatoren können einzeln oder in Kombination von 2 oder mehr Bestandteilen eingesetzt werden.

Beispiele für Stabilisatoren sind Antioxidantien, wie 2,6-Di-tert.-butyl-p-cresol, Calciumstearat, Tetra-[methyl-30 3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenol)-propionat]-methan und dergleichen, und Lichtstabilisatoren, wie 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-bénzotriazol und 2-Hydroxy-4-octylbenzophenon.

Weitere wertvolle Hilfsstoffe sind feuerhemmende Mittel, wie Antimonoxid, Dodecachlorpentacyclodecan und dergleichen, wie Gleitmittel.

Einige dieser Stabilisatoren haben einen niedrigen Schmelzpunkt und üben eine analoge Funktion wie das Bindemittel aus. Jedoch reicht die alleinige Verwendung derartiger Stabilisatoren nicht aus, um eine gleichmäßige und starke Haftung an Füllstoffteilchen, anderen Stabilisatoren, Pigmenten und dergleichen zu erreichen.

Als Pigmente können organische oder anorganische Pigmente eingesetzt werden, die zur Färbung von Polyolefinen geeignet sind.

Nachstehend wird eine bevorzugte Ausführungsform des erfahrungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung eines füllstoffhaltigen Granulats beschrieben.

40 Ein mit einem Mantel versehener Hochgeschwindigkeitsmischer zum trockenen Vermischen von teilchenförmigen Kunstarzen wird verwendet. Der Mischer ist mit einem Rührer ausgerüstet, mit Hilfe dessen der Inhalt in Wirbelschicht gehalten und mit hoher Geschwindigkeit vermischt werden kann. Außerdem kann mit Hilfe des Mischers der Inhalt erwärmt werden. Beispielsweise ist es möglich, einen Henschel-Mischer, Super-Mixer (Handelsbezeichnung der Kawata Mfg. Co.) oder dergleichen zu verwenden. Füllstoff, kristallines Polyolefinpulver und Bindemittel mit einem Schmelzpunkt, der mindestens um 10° unter dem Schmelzpunkt des kristallinen Polyolefinpulvers liegt, werden im vorgenannten Mischer zusammen mit Compoundierzusätzen, wie Stabilisatoren, Pigmenten und dergleichen, unter Vermischen auf Temperaturen erwärmt, die etwas über dem Schmelzpunkt des Bindemittels liegen.

Somit wird eine starke und gleichmäßige Haftung des Bindemittels am zur Kernbildung dienenden kristallinen Polyolefinpulver erreicht, wobei auch eine Haftung von Füllstoff und Kompondierzusätzen erzielt wird. Der Mischerinhalt wird sodann nach einer gewissen Abkühlung entnommen. Man erhält ein Granulat mit einem hohen Füllstoffanteil von guter Fließfähigkeit. Stellt man Granulat auf die vorstehend beschriebene Weise her, muß der Schmelzpunkt des Bindemittels um mindestens 10°C unter dem Schmelzpunkt des kristallinen Polyolefinpulvers liegen, um ein Schmelzen des kristallinen Polyolefinpulvers zu vermeiden. Um dies zu erreichen, sind möglichst große Schmelzpunktsunterschiede bevorzugt.

Um die Dispergierbarkeit des Füllstoffs zu verbessern und die zum Schmelzen des Bindemittels erforderliche Zeit möglichst gering zu halten, soll das Bindemittel eine möglichst geringe Teilchengröße aufweisen. Bei ataktischem Polypropylen ist beispielsweise eine durchschnittliche Teilchengröße von 0,5 cm ausreichend.

Teilchengröße und Eigenschaften des nach dem erfahrungsgemäßen Verfahren erhaltenen Granulats können durch entsprechende Veränderungen im Hinblick auf die Reihenfolge der Zugabe von Füllstoff, kristallinem Olefinpulver, Bindemittel und Kompondierzusätzen (wie Füllstoff, Pigment und dergleichen) oder durch Erhöhen der Temperatur bei verschiedenen Erwärmungsstadien des erfahrungsgemäßen Verfahrens kontrolliert werden.

Das nach dem erfahrungsgemäßen Verfahren erhaltene füllstoffhaltige Granulat weist eine gleichmäßige, enge Teilchengrößenverteilung auf, so daß mindestens 90 Gewichtsprozent des Granulats eine Teilchengröße im Bereich von $(1/3)d$ bis $3d$ aufweisen, wobei d die durchschnittliche Teilchengröße des Granulats bedeutet.

Das erfahrungsgemäße füllstoffhaltige Granulat kann nach bekannten Verformungsverfahren verarbeitet werden, beispielsweise durch Spritzgießen, Blasformverfahren, Extrusionsverfahren, Verfahren zur Herstellung

von Folien und dergleichen, ohne daß eine Pelletisierungsstufe erforderlich ist.

Wie bereits erwähnt, kann das erfindungsgemäße Granulat nach einfachem Vermischen mit einer vorbestimmten Menge eines Polyolefinpulvers, das nach einem üblichen Verfahren erhalten worden ist, direkt verformt werden. Eine Pelletisierung in der Schmelze ist wegen der gleichmäßigen Teilchengröße nicht erforderlich. Die erhaltenen Formkörper entsprechen in Aussehen und mechanischen Eigenschaften herkömmlichen Formkörpern, die durch Verformen von Pellets erhalten worden sind. Dies ist auf den gut dispergierten Zustand des Füllstoffs zurückzuführen. 5

Wie ebenfalls bereits erwähnt, macht die Verwendung des erfindungsgemäßen Granulats als Grundmischung eine Pelletisierungsstufe überflüssig. Demzufolge ist es möglich, Formmassen mit unterschiedlichen Füllstoffgehalten durch bloßes Vermischen herzustellen. Die Formkörper können leicht während der Herstellung durch Zusatz eines Pigments gefärbt werden. 10

Die nach dem vorstehenden Verfahren erhaltenen füllstoffhaltigen Polyolefin-Formkörper weisen den Füllstoff in gut dispergiertem Zustand auf und können beispielsweise als Kraftfahrzeugteile, wie für Kraftfahrzeug-Heiz- oder Klimaanlagen, Luftfilter, Armaturenbretter und dergleichen, sowie als äußere Rahmen, Stützteile oder andere Teile von elektrischen Haushaltsgeräten, wie Heizdecken, Staubsauger, Kühlchränke, Lautsprecher, Plattenspieler und dergleichen, verwendet werden. 15

Die Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

(1) Polymerisation von Propylen

Die Atmosphäre in einem gerührten Autoklaven aus korrosionsbeständigem Stahl mit einem Innenvolumen von 3000 Liter wird durch Stickstoff ersetzt. Anschließend werden 1800 g Diäthylaluminiumchlorid und 50 g fester Titantrichlorid-Katalysator (erhalten gemäß JA-OS 33 289/78, Beispiel 15, Katalysatorpräparat 3) in den Autoklaven gegeben. Sodann wird Wasserstoff entsprechend einem Partialdruck von 49 kPa (0,5 kg/cm²) eingeleitet. 20

Hierauf werden 840 kg flüssiges Propylen in den Autoklaven gedrückt. Zur Polymerisation wird der Autoklav 2 Stunden bei einer Temperatur von 65°C belassen.

Nach beendeter Polymerisation wird nicht umgesetztes Monomeres herausgespült. Zur Zersetzung des Katalysators werden 60 Liter Methanol zugesetzt. Das gebildete Polypropylen wird abzentrifugiert und bei 60°C unter verminderter Druck getrocknet. Man erhält 240 kg kugelförmiges, teilchenförmiges Polypropylen von gleichmäßiger Teilchengröße. Der Schmelzpunkt dieses Polypropylens wird mit einem Differential-scanning-Calorimeter (Perkin-Elmer) gemessen. Er beträgt 165°C. 30

Dieses teilchenförmige Polypropylen weist eine durchschnittliche Teilchengröße von etwa 500 µm und eine Schüttdichte von etwa 0,50 g/cm³ auf. 35

(2) Herstellung von füllstoffhaltigem Granulat

In einen 300 Liter fassenden Super-Mixer (Handelsbezeichnung der Kawata Mfg. Co.), der mit einem Mantel versehen ist, wird Dämpf mit einem Überdruck von 98 kPa (1 kg/cm²) eingeleitet. Anschließend werden folgende Bestandteile in den Mischer gegeben und bei 720 U/min gerührt: 5 kg teilchenförmiges Polypropylen, erhalten durch Polymerisation von Propylen gemäß (1), 33 kg Talcum mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 8 µm, 100 g Stabilisator (tert.-Butyl-p-cresol : Tetra-[methylen-3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionato]-methan = 2 : 1 Gewichtsteile) und 7 kg ataktisches Polypropylen als Bindemittel (Produkt der Sumitomo Chemical Co., Ltd.; SK11A; Schmelzviskosität: > 5000 mPa · s (cP)). 10 Minuten nach Rührbeginn wird der Rührvorgang abgebrochen, wobei die Temperatur des Gemisches auf 125°C gestiegen ist. Der Mischerinhalt wird sodann hinsichtlich der Haftung des Talcums geprüft. Es ergibt sich eine ausreichende Haftung. Daher wird der Inhalt auf 80°C gekühlt und aus dem Mischer entnommen. Man erhält ein mit Talcum gefülltes, freifließendes Granulat von einheitlicher Teilchengröße. Es ergibt sich eine gleichmäßige und starke Haftung des Talcums, so daß keine Abtrennung von Talcum eintritt, selbst wenn die Teilchen stark zwischen den Fingern zerrieben werden. Der Inhalt weist folgende Teilchengrößeverteilung auf: 40

Teilchen größer als 2 mm (10 mesh)	3,7%
Teilchen von 0,63 bis 2 mm (10 bis 28 mesh)	93,0%
Teilchen kleiner als 0,63 mm (28 mesh)	3,3%

(3) Verformung

Das erhaltene Granulat wird mit dem gemäß 1-(1) erhaltenen teilchenförmigen Polypropylen in folgenden Mengenverhältnissen vermischt: 60

	Granulat	Teilchenförmiges Polypropylen	Talcumgehalt
5.	a) 13,6 Gew.-%	86,4 Gew.-%	10 Gew.-%
	b) 27,3 Gew.-%	72,7 Gew.-%	20 Gew.-%
	c) 54,5 Gew.-%	46,5 Gew.-%	40 Gew.-%

10 Die so vermischten Materialien werden direkt unter Verwendung einer Spritzgußmaschine (M-32-SJ; Meiki Mfg. Co.; Schneckenendurchmesser 25 mm; Spritzmenge 28,4 g) verformt. Es läßt sich keine Klassifikation in teilchenförmiges Polypropylen und füllstoffhaltiges Granulat beobachten. Die Gemische lassen sich gut einspeisen und in 12 bis 13 Sekunden weich machen. Die erhaltenen Formkörper zeigen ein gutes Aussehen ohne Silberstreifen, Schaumbildung oder Hohlstellen.

15 Bei Verformung eines Teils des Formkörpers zu einer dünnen Folie unter Verwendung einer heißen Walze, läßt sich feststellen, daß sich das Talcum in gut dispergiertem Zustand befindet.

Beispiel 2

(1) Kompondieren

20 7 kg gemäß Beispiel 1-(1) erhaltenes teilchenförmiges Polypropylen und 33 kg Calciumcarbonatpulver mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 2 µm werden mit 100 g Stabilisator und 7 kg ataktischem Polypropylen gemäß Beispiel 1-(2) vermischt. Man erhält ein Granulat der folgenden Teilchengrößenverteilung:

25	Teilchen größer als 2 mm (10 mesh)	5,2%
	Teilchen von 0,63 bis 2 mm (10 bis 28 mesh)	91,7%
	Teilchen kleiner als 0,63 mm (28 mesh)	3,1%

30 Das erhaltene Granulat wird mit dem teilchenförmigen Polyolefin von Beispiel 1-(1) in folgenden Mengenanteilen vermischt:

	Granulat	Teilchenförmiges Polypropylen	Calciumcarbonatgehalt
	a) 28,5 Gew.-%	71,5 Gew.-%	20 Gew.-%
	b) 57,0 Gew.-%	43,0 Gew.-%	40 Gew.-%

(2) Verformung

40 Die vorgenannten Gemische werden unter den Bedingungen von Beispiel 1-(3) verformt. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt.

Beispiel 3

(1) Kompondieren

50 10 kg teilchenförmiges Polypropylen von Beispiel 1-(1), 25 kg Talcum und 5 kg ataktisches Polypropylen gemäß Beispiel 1-(2) werden gemäß Beispiel 1-(3) mit 100 g Stabilisator vermischt.

Das erhaltene Granulat weist folgende Teilchengrößenverteilung auf:

55	Teilchen größer als 2 mm (10 mesh)	1,3%
	Teilchen von 0,63 bis 2 mm (10 bis 28 mesh)	96,8%
	Teilchen kleiner als 0,63 mm (28 mesh)	1,9%

(2) Verformung

60 Das gemäß Beispiel 3-(1) erhaltene Gemisch wird unter den Bedingungen von Beispiel 1-(3) verformt. Die erhaltenen Formkörper zeigen ein besonders gutes Aussehen. Das Talcum ist gut dispergiert.

Beispiel 4

(1) Herstellung von füllstoffhaltigem Granulat

65 5 kg teilchenförmiges Polypropylen von Beispiel 1-(1), 35 kg Talcum gemäß Beispiel 1-(2); 100 kg Stabilisator und 5 kg Polyäthylen geringer Dichte vom F. 110°C (Handelsprodukt Sumikathene der Sumitomo Chemical Co,

Ltd.; Pulver, das ein 0,6-mm-(30-mesh-)Sieb passiert) wird gemäß Beispiel 1-(2) vermischt.

Der Rührvorgang wird 8 Minuten nach Mischbeginn abgebrochen, wobei die Temperatur auf 115°C erhöht ist. Der Inhalt wird auf 80°C gekühlt und entnommen. Man erhält freifließendes Granulat mit folgender Teilchengrößeverteilung:

Teilchen größer als 2 mm (10 mesh)	4,0%
Teilchen von 0,63 bis 2 mm (10 bis 28 mesh)	92,5%
Teilchen kleiner als 0,63 mm (28 mesh)	3,5%

(2) Verformen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Das gemäß Beispiel 4-(1) erhaltene Granulat wird mit teilchenförmigem Polypropylen von Beispiel 1-(1) in einem Granulat : Polypropylen-Verhältnis von 25,7 : 74,3 vermischt. Das Gemisch wird unter den Bedingungen von Beispiel 1-(3) verformt. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt.

Beispiele 5 und 6

(1) Herstellung von füllstoffhaltigem Granulat

In Beispiel 5 wird Wallastonit mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 15 µm anstelle des in Beispiel 1-(2) verwendeten Talcums und in Beispiel 6 Siliciumdioxid mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 10 µm anstelle des Talcums eingesetzt. Man erhält füllstoffhaltige Granulate mit folgender Teilchengrößeverteilung:

	Beispiel 5	Beispiel 6
Teilchen größer als 2 mm (10 mesh)	3,5 Gew.-%	4,2 Gew.-%
Teilchen von 2 mm bis 0,63 mm (10 bis 28 mesh)	24,2 Gew.-%	93,3 Gew.-%
Teilchen kleiner als 0,63 mm (28 mesh)	2,3 Gew.-%	2,5 Gew.-%

(2) Verformen

Die Granulate werden mit teilchenförmigem Polypropylen gemäß Beispiel 1-(1) in folgenden Mengenverhältnissen vermischt:

	Granulat	Teilchenförmiges Polypropylen	Füllstoffgehalt
Beispiel 5	27,3 Gew.-%	72,7 Gew.-%	20 Gew.-%
Beispiel 6	27,3 Gew.-%	72,7 Gew.-%	20 Gew.-%

Die erhaltenen Gemische werden unter den Bedingungen von Beispiel 1-(3) verformt. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt.

Vergleichsbeispiel 1

(1) Herstellung einer Masse

Gemäß Beispiel 1-(2) wird eine Masse hergestellt, mit der Abänderung, daß kein teilchenförmiges Polypropylen zur Kernbildung verwendet wird.

Der Rührvorgang wird beendet, wenn die Temperatur auf 125°C gestiegen ist. Der Mischerinhalt wird geprüft. Man stellt fest, daß große Teilchen mit einer Teilchengröße von etwa 1 cm oder mehr in großen Mengen gebildet worden sind. Die Teilchengrößeverteilung ist breit, wie nachstehend angegeben. Dies führt natürlich zu Schwierigkeiten bei der direkten Verformung des Produkts.

Teilchen größer als 2 mm (10 mesh)	58%
Teilchen von 0,2 mm bis 0,63 mm (10 bis 28 mesh)	32%
Teilchen kleiner als 0,63 mm (28 mesh)	10%

Vergleichsbeispiel 2

Das Verfahren von Beispiel 1-(2) wird wiederholt, mit der Abänderung, daß teilchenförmiges, statistisches Äthylen-Polypropylen-Copolymerisat mit einem Schmelzpunkt von 158°C anstelle von ataktischem Polypropylen verwendet wird.

DE 32 41 395 C2

Selbst bei einer Temperatur von 158°C wird keine Haftung des Talcums beobachtet, so daß der Rührvorgang fortgesetzt wird. Eine Haftung des Talcums tritt bei Temperaturen über 163°C ein. Jedoch beginnt das zur Kernbildung verwendete teilchenförmige Polypropylen bei etwa 165°C zu schmelzen. Ein Amperemeter des Mischers zeigt einen scharfen Anstieg, was auf den vorgenannten Schmelzvorgang zurückzuführen sein kann.

5 Daher wird der Rührvorgang abgebrochen. Im Innern des Mischers liegen Blöcke von mehr als 5 cm Durchmesser vor. Demzufolge ist eine direkte Verformung des Produkts unmöglich. Ferner haftet ein großer Anteil des Polymerisats an der Innenwand des Mischers.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle I

Herstellung von Füllstoffhaltigem Granulat		Vorformen		Füllstoff-gehalt		Weich-machungs-zeit (sec)		Dispersions-zustand des Füllstoffs	
teilchen-förmiges Polypropylen (kg)	Füllstoff (kg)	Bindemittel	Endtemp. (°C)	Vermischen mit Polypropylen (Gew.-%)	Verformen	11-13	11-13	gut	
Beispiel 1	5,0	Talcum, 33	ataktisches Polypropylen, 7	125	ja	10	11-13	gut	
	- a)				ja	20	11-13	gut	
	- b)				ja	40	11-13	gut	
Beispiel 2	7,0	Calcium-carbonat, 33	ataktisches Polypropylen, 7	125	ja	20	11-13	gut	
	- a)				ja	40	11-13	gut	
Beispiel 3	10	Talcum, 25	ataktisches Polypropylen, 5	125	nein	62,5	11-13	gut	
	- b)		Polyäthylen, 5						
Beispiel 4	5,0	Talcum, 35	geringer Dichte, 5	115	ja	20	11-13	gut	
	- a)		Polyäthylen, 7						
Beispiel 5	5,0	Wallastonit, 33	ataktisches Polypropylen, 7	125	ja	20	11-13	gut	
	- b)								
Beispiel 6	5,0	Silicium-dioxid, 33	ataktisches Polypropylen, 7	125	ja	20	11-13	gut	
	- c)								
Vergleichsbeispiel 1		Talcum, 33	ataktisches Polypropylen, 7	125					Die Teilchengröße der Masse ist für eine Verformung zu groß
Vergleichsbeispiel 2	5,0	Talcum, 33	statistisches Athylen-Polypropylen-Copolymerisat	165					Die Teilchengröße der Masse ist für eine Verformung zu groß

Patentansprüche

1. Granulat, enthaltend mindestens 60 Gewichtsprozent Füllstoff, mit einer solchen Teilchengrößeverteilung, daß mindestens 90 Gewichtsprozent der Granulatteilchen eine Teilchengröße von $(1/3)d_{50}$ bis $3d_{50}$ (d_{50} : durchschnittliche Teilchengröße des Granulats) aufweisen, hergestellt durch Vermischen von
5 (a) 60 bis 90 Gewichtsteilen eines Füllstoffs mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 0,05 bis 100 μm ,
10 (b) 5 bis 35 Gewichtsteilen eines kristallinen Polyolefinpulvers mit einer durchschnittlichen Teilchengröße (d_{50}) von 150 bis 1000 μm und einer solchen Teilchengrößeverteilung, daß mindestens 90 Gewichtsprozent der Teilchen eine Teilchengröße von $(1/2)d_{50}$ bis $2d_{50}$ aufweisen,
15 (c) 5 bis 35 Gewichtsprozent eines Bindemittels mit einem Schmelzpunkt, der mindestens um 10°C unter dem Schmelzpunkt des kristallinen Polyolefinpulvers liegt und gegebenenfalls
16 (d) einem Kompoundierzusatz,
17 bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunkts des kristallinen Polyolefinpulvers und oberhalb des Schmelzpunkts des Bindemittels.
18 2. Granulat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Füllstoffteilchen eine durchschnittliche Teilchengröße von 0,05 bis 50 μm aufweisen.
19 3. Granulat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Bindemittel zu Füllstoff 0,05/1,0 bis 0,4/1,0 beträgt.
20 4. Granulat nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Bindemittel zu Füllstoff 0,05/1 bis 0,25/1 beträgt.
21 5. Granulat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Kompoundierzusatz aus der Gruppe Stabilisatoren, Pigmente und Hilfsstoffe ausgewählt ist.
22 6. Granulat nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Stabilisator aus der Gruppe Antioxidantien und Lichtstabilisatoren ausgewählt ist.
23 7. Granulat nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Hilfsstoff aus der Gruppe feuerhemmende Mittel und Gleitmittel ausgewählt ist.
24 8. Granulat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Bindemittel um ein olefinisches Polymerisat handelt.

30

35

40

45

50

55

60

65